

– 1990. – № 1. – Р. 17 – 26. **4.** Васильєва О.О., Бутиріна Т.Є., Проценко В.С. Данилов Ф.Й. Електроосадження свинцю з метансульфонатних електролітів. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2008. – № 2. – С. 25 – 29. **5.** Васильєва О.О., Бутиріна Т.Є., Проценко В.С., Скнар Ю.Б. Вплив полімерної добавки на електроосадження сплаву Pb-Sn з метансульфонатного розчину. // Тези доп. III Міжнародної науково-технічної конф. студентів, аспірантів та молодих вчених „Хімія і сучасні технології”. Дніпропетровськ, УДХТУ, 22 – 24 травня 2007 р. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 47. **6.** Бондарь А.Г., Статюха Г.А., Потяженко И.А. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры): учебн. пособие. – К.: Вища шк., 1980. – 264 с.

Поступила в редколлегию 08.04.08

УДК 541.135:620.197

**Ю.П. ВИШНЕВСЬКА, Ю.В САВЧЕНКО,
Д.А. ТКАЛЕНКО**, докт. хім. наук, НТУУ «КПІ»

ПРО ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НА КОРОЗІЙНУ ПОВЕДІНКУ МЕТАЛІВ В КИСЛИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Проаналізовано випадки, коли швидкість корозії металів знижується при введенні у агресивні середовища органічних речовин, здатних утворювати комплексні сполуки з катіонами металу, що піддається корозії. Показано, що гальмування корозії досягається завдяки формуванню на поверхні металу шарів з малорозчинних металоорганічних сполук, які перешкоджають безпосередньому контакту металу з компонентами середовища. Рекомендовано при виборі органічних інгібіторів такого типу використовувати два критерії: константу стабільності утворюваного металокомплексу та розчинність такого комплексу у досліджуваному розчині.

Cases was analyzed, when metal corrosion rate decrease at introduction to the aggressive mediums of organic substances, able form complex compounds with cations of corroding metal. It is shown that corrosion braking is achieved due to forming on the metal surface of layers from little soluble metaloorganic compounds, which hinder the direct contact of metal with the components of environment. It is recommended at the choice of organic inhibitors of such a type to use two criteria: the stability constant of formed complexes and solubility of such complexes in the explored solution.

Вступ. Корозійне руйнування металів призводить не тільки до їх втрат, але через руйнування металевих конструкцій воно часто є причиною екологічних катастроф. Тому розробці методів боротьби з корозією приділяється

увага багатьох дослідників. Одним з найбільш поширених методів зниження швидкості корозії металів є використання органічних та неорганічних інгібіторів. Більшість відомих інгібіторів відноситься до шкідливих та токсичних речовин, їх використання погіршує екологічну обстановку. Тому необхідно розробляти методи підбору таких інгібіторів, які б значно знижували швидкість корозії і, з іншого боку, самі були б екологічно безпечними.

Нами розглянута можливість зниження швидкості корозійного руйнування металів у кислих розчинах завдяки самовільному формуванню на поверхні металів малорозчинних металоорганічних комплексних сполук. Використання різного роду лігандів в електрохімії давно відоме, але до цього часу в основному використовувалася їх здатність утворювати розчинні комплексні сполуки і завдяки цьому прискорювати іонізацію металу. Якщо ж у якості лігандів використовувати речовини, що утворюють малорозчинні сполуки з катіонами металів, які утворюються у приелектродному шарі при корозії, можна очікувати на зниження швидкості корозії. Основні принципи такого підходу викладені нами у роботі [1]. У даній роботі застосовність запропонованого підходу перевірена при використанні у якості лігандів (і інгібіторів) цистеїну та метіоніну.

Результати і обговорення. Експерименти проводили з розчинами 0,5 М сірчаної кислоти. Концентрацію цистеїну та метіоніну змінювали у межах $0 \div 5$ г/л. Ефективність інгібіторів визначали з використанням масометричного методу та результатів поляризаційних вимірювань. Електроди виготовляли з мідної та залізної фольги товщиною 0,3 мм, з робочою площею $1,0 \text{ см}^2$. Робочий електрод був заздалегідь механічно відполірований у наступній послідовності: наждачним папером, полірувальною тканиною, «віденським вапном». В роботі всі виміряні відносно хлорсрібного електрода потенціали подані відносно водневого електрода. Зйомка потенціодинамічних кривих проводилися з використанням потенціостата ПИ-50-1.1 при швидкості зміни потенціалу 1 мВ/с . Перед проведенням експериментів електрод знаходився у контакті з розчином 30 хвилин. Зйомка кривих велася при зміні потенціалу спочатку у анодному, а потім у катодному напрямку з заходом у область катодного виділення водню. При проведенні масометричних вимірювань металеві пластинки розміром $2 \text{ см} \times 2 \text{ см}$ з загальною робочою площею 8 см^2 занурювалися у відповідні розчини на 168 годин. Результати визначення швидкості корозії наведено у таблиці.

Результати масометричних досліджень корозії сталі

Склад розчину	Втрата маси, г	Ступінь захисту, %
0,5 М H_2SO_4	0,10802	–
0,5 М H_2SO_4 + 2 г/л цистеїну	0,0158	85,4
0,5 М H_2SO_4 + 2 г/л метіоніну	0,02243	79,23

З хімічної точки зору цистеїн є досить цікавою амінокислотою, що містить крім аміногрупи ще і SH-групу, яка має відносно велику спорідненість до міді та заліза. З таблиці 1 видно, що у відповідності з цим цистеїн є досить ефективним інгібітором корозії сталі у кислих розчинах. З метою визначення природи гальмуючого впливу цистеїну проведено аналіз поляризаційних кривих.

Як видно з рис. 1, введення цистеїну у розчин кислоти призводить до суттєвої зміни форми як анодних, так і катодних парціальних кривих. На основі цього можна стверджувати, що цистеїн – це інгібітор змішаного типу. Приблизно однаковий вплив цистеїну на катодну та анодну криві може свідчити про блокувальний механізм впливу інгібітору на швидкість корозії. У меншій мірі впливає на форму поляризаційних кривих метіонін. Це узгоджу-

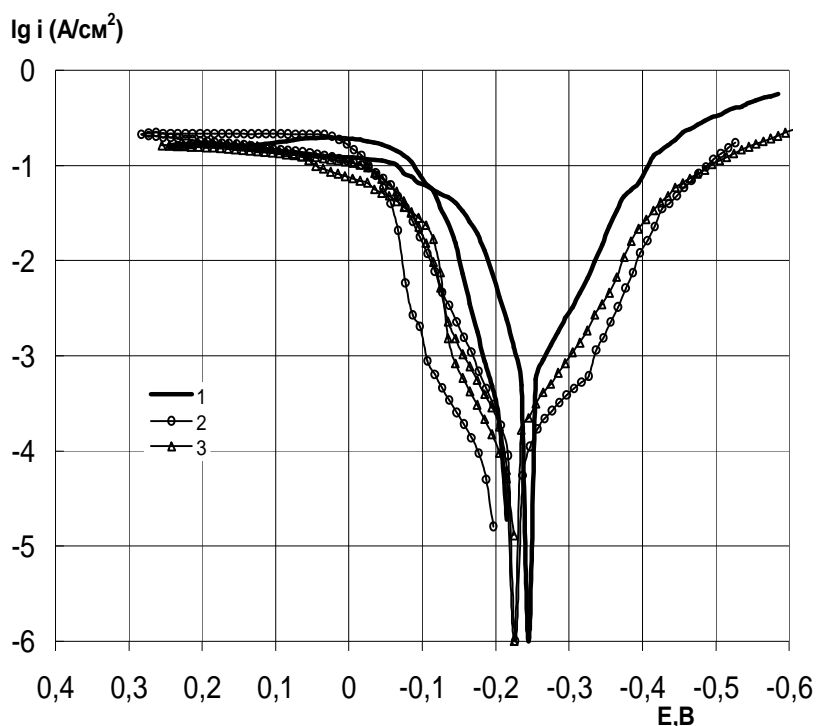


Рис. 1. Поляризаційні криві залізного електрода в розчинах:

1 – H_2SO_4 ; 2 – H_2SO_4 + 2 г/л цистеїну,
3 – H_2SO_4 + 2 г/л метіоніну

ється з даними масометричних вимірювань, які свідчать про меншу ефективність метіоніну (таблиця).

Поляризаційні криві, одержані на мідному електроді, можуть бути використані для розкриття природи інгібуючої дії амінокислот. Як видно з рис. 2, після попереднього заходу у анодну область потенціалів в інтервалі від 0,3 до -0,2 В на катодній поляризаційній кривій спостерігаються додаткові

катодні хвилі, які можна віднести за рахунок процесів катодного відновлення речовин, які утворюються протягом анодної поляризації. Ці хвилі не можуть відповідати відновленню простих катіонів міді, як у випадку чистого розчину H_2SO_4 (крива 1 на рис. 2). На наш погляд, їх поява пов'язана з формуванням і електрохімічним перетворенням комплексних сполук, які утворилися на поверхні електрода внаслідок взаємодії цистеїну з катіонами міді, що з'явилися поблизу електрода при анодній поляризації. Форма додаткових катодних хвиль свідчить про те, що в їх межах відбувається перетворення твердофазних продуктів, що осаджуються на поверхні металу у вигляді окремого шару, який виконує роль дифузійного бар'єру і призводить до зниження швидкості

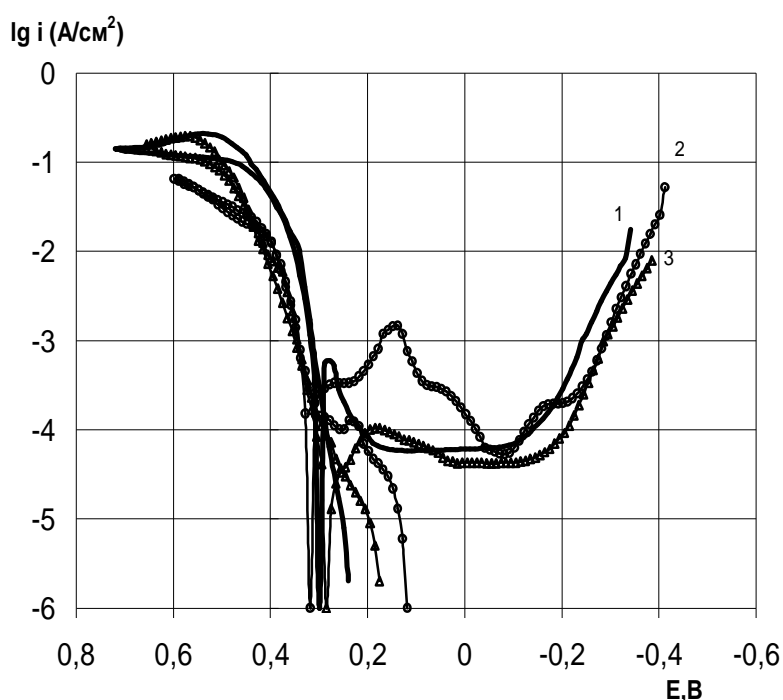


Рис. 2. Поляризаційні криві мідного електрода в розчинах:

- 1 – H_2SO_4 ; 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2$ г/л цистеїну,
3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2$ г/л метіоніну

корозії міді. Завдяки його формуванню гальмується не тільки корозійний процес, а й знижується швидкість іонізації металу в умовах анодної поляризації (анодні хвилі на кривих 1 і 2, рис. 2). У випадку залізного електрода також повинен утворюватися аналогічний шар, але його поява на поляризаційних кривих маскується хвилею катодного виділення водню.

З рис. 2 видно, що в однакових умовах у присутності метіоніну на поверхні міді формується шар металоорганічних сполук меншої товщини. Якщо прийняти до уваги аналогічну здатність заліза і міді утворювати металоорганічні комплекси, то цим можна пояснити менший інгібуючий вплив метіоніну у порівнянні з цистеїном на корозію заліза (рис. 1 і таблиця). Менша здатність метіоніну утворювати комплексні сполуки пов'язана з тим, що один з основних його координаційних центрів (атом сірки) заблокований метильною групою.

Висновки. Порівняльний аналіз результатів дослідження корозійної та електрохімічної поведінки міді та заліза у сірчаноокислотних розчинах, що вміщують цистеїн та метіонін, показав, що інгібуючий вплив вказаних амінокислот обумовлений утворенням на поверхні металів захисних шарів з металлоорганічних комплексних сполук. Такі сполуки утворюються на межі розподілу електрод/електроліт внаслідок взаємодії амінокислот з катіонами міді та заліза, що з'являються тут внаслідок іонізації металів.

Список літератури: 1. Bick M.V., Vishnevskaya Yu.P., Tkachenko D.A. About role of metal complexes at corrosion protection of metals by organic inhibitors in acid solutions // 57-th Annual meeting of Internat. Soc. of Electrochemistry. – 2006. – Abst. S5. – P. 116.

Надійшла до редколегії 15.04.08

УДК 541.135

И.Д. ГОЛОВКО, Д.А. ГОЛОВКО, канд. хим. наук,
Ф.И. ДАНИЛОВ, докт. хим. наук, ГВУЗ "УГХТУ", г. Днепропетровск

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Методом інверсійної вольтамперометрії вивчено анодну поведінку сталевого (Ст 3) електроду в лужному середовищі. Досліджено вплив різноманітних чинників (складу електроліту, температури, потенціалу електроду) на кінетику іонізації Fe, що супроводжується утворенням аніонів FeO_4^{2-} . Запропоновано реакційну схему транспасивного розчинення Fe і встановлено параметри електролізу, за яких досягаються найбільш сприятливі умови для накопичення у лужному електроліті аніонів ферату.

Anodic behaviour of steel (Ст 3) electrode in alkaline medium is studied by the cyclic voltammetry. Influence of various factors (electrolyte composition, temperature, electrode potential) on kinetic Fe ionization, which accompanies by FeO_4^{2-} -anions formation, is investigated. It is proposed reaction scheme of Fe transpassive dissolution and established electrolysis parameters, at which most favourable conditions for ferrate anions accumulating in alkaline electrolyte are reached.

В последнее время значительно возрос интерес к ферратам (соединениям Fe(VI)), образующимся в результате транспасивного растворения железа